

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520100153675

UDC \_\_\_\_\_

厦门大学

博士学位论文

# CO/CH<sub>4</sub> 催化氧化的原位谱学研究

The *in-situ* spectroscopy study of the catalytical oxidation of  
CO and CH<sub>4</sub>

翁雪霏

指导教师姓名: 陈明树 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2015 年 12 月

论文答辩时间: 2015 年 12 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2015 年 12 月

厦门大学博士论文摘要库

A Doctoral Thesis

**The *in-situ* spectroscopy study of the catalytical oxidation of  
CO and CH<sub>4</sub>**

**Xuefei Weng**

**Supervisor: Prof. Mingshu Chen**

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University, China

December, 2015

厦门大学博硕士论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博士论文摘要库

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于    年    月    日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年    月    日

厦门大学博硕士论文摘要库



## 摘 要

本论文工作着重考察了 Pt 和 Pd 贵金属基底上氧化物薄膜以及反应条件下可能生成的超薄氧化物膜对 CH<sub>4</sub> 或 CO 催化氧化性能的影响。超高真空-原位红外光谱高压反应池的巧妙设计,可以观察到红外光谱中较低波数区间内可归属于金属-氧键的振动信息在反应过程中的变化。

通过模型催化剂多晶 Pd 和 Pt 表面上 CH<sub>4</sub> 氧化反应动力学曲线的鲜明对比,结合原位红外谱学证据,我们成功地探明了 600 ~ 800 K 温度区间内 PdO 与金属 Pd 的生成与 O<sub>2</sub> 分压的关系以及相对催化活性,而 Pt 表面始终以金属态形式存在。利用原位透射红外光谱和程序升温反应研究了不同预处理条件得到的负载型 Pd 催化剂以及 Pd(100) 表面所表现出的催化 CO 氧化反应活性。实验结果显示:预还原的负载型 Pd 催化剂活性明显优于预氧化的催化剂;预氧化的 PdO/SiO<sub>2</sub> 催化剂即使在富氧的 CO 氧化反应气氛中仍会逐渐被还原,而预还原的 Pd/SiO<sub>2</sub> 催化剂在富氧条件下始终保持金属态; $p(2 \times 2)$  的化学吸附 O 表面以及  $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$  的表面氧化物在反应气氛下能很快被还原而表现出相对较高的 CO 反应性,而体相 PdO 表面 CO 反应性最差。

利用 Pt(111) 表面作为衬底生长具有规整二维结构的过渡金属氧化物薄膜制备反模型催化剂,并考察其 CO 催化氧化性能。实验结果表明:覆盖度介于 0 ~ 1 ML 的规整  $z\text{-TiO}_x$  薄膜对其 CO 氧化反应催化活性的提高有明显的帮助,而  $w\text{-TiO}_x$  薄膜覆盖度介于 0.3 ~ 0.5 ML 之间时表现出对活性较明显的促进作用。通过多层 SiO<sub>2</sub> 薄膜覆盖特定单晶表面,我们可以测得 Pt(111) 表面 CO 氧化反应的活化能曲线,从而补充和完善了早期的文献数据。亚单层的 FeO(111)/Pt(111) 表现出较高的 CO 催化氧化反应活性。程序升温脱附实验结果证明:近常压 O<sub>2</sub> 处理后生成 O-Fe-O 结构的 FeO<sub>2</sub> 薄膜表现出较高的催化活性,并且在其覆盖度为 0.4 ML 时活性最高。近常压富氧的反应条件下,FeO<sub>2</sub> 岛状薄膜起到活化并储备活性 O 物种的作用,反应中弱键合的 O 物种可不断迁移至 FeO<sub>2</sub> 薄膜边缘参与反应。

**关键词:** 铂, 钯, 甲烷氧化, 一氧化碳氧化, 原位红外光谱, 金属-载体强相互作用

厦门大学博硕士论文摘要库

## Abstract

Ultrathin transition metal oxide and those natively formed oxide thin films over Pt or Pd substrates may show high catalytic activity for methane and CO oxidation under realistic reaction conditions. Using ultrahigh-vacuum chamber combined with in-situ IRAS allows us to investigate the information of metal-oxygen bond vibration at low wavenumber region.

Active surfaces for the catalytic oxidation of CH<sub>4</sub> on Pd and Pt foils were identified using infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS). Both the metallic Pd and Pt surfaces were found to be significantly less active for the oxidation of CH<sub>4</sub> than the PdO surface under near-stoichiometric conditions. However, the metallic surfaces become very active under oxygen-poor conditions. CO oxidation was investigated on various powder oxide supported Pd catalysts by temperature-programmed reaction. The pre-reduced catalysts show significantly higher activity than the pre-oxidized one. The bulk-like surface oxide has the lowest CO reactivity among three different O/Pd(100) model surfaces.

Well-ordered ultrathin TiO<sub>x</sub> and FeO films were grown on Pt(111) as model catalysts. The catalytic activities of the films as a function of the film thickness and coverage were examined by the CO oxidation reaction at near-atmospheric pressures. CO<sub>2</sub> production is found to be much higher on the monolayer *z*-TiO<sub>x</sub> or *w*-TiO<sub>x</sub> and FeO films with partial coverage than bare Pt(111). Under reaction conditions, sub-monolayer FeO islands and an entire monolayer FeO film transform into an O–Fe–O structure, which dominate the surface of the active catalysts. The results provide an adequate structural model for elucidating the reaction mechanism on the oxide/metal boundary at technologically relevant conditions.

**Keywords:** Pt, Pd, methane oxidation, CO oxidation, *in-situ* IRAS, strong metal-support interaction

厦门大学博硕士论文摘要库

# 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 前言 .....	1
1.1 Pt 和 Pd 模型催化剂上 CH <sub>4</sub> 氧化反应.....	3
1.2 Pt 和 Pd 模型催化剂上 CO 氧化反应.....	7
1.2.1 Pt-基催化剂上 CO 氧化反应机理的研究.....	8
1.2.2 Pd-基催化剂上 CO 氧化反应机理的研究.....	10
1.3 金属载体强相互作用 (SMSI).....	12
1.4 论文的构思和主要内容 .....	17
参考文献 .....	18
第二章 实验部分 .....	31
2.1 真空系统 .....	31
2.2 表面分析技术 .....	35
2.2.1 俄歇电子能谱 (Auger Electron Spectroscopy).....	35
2.2.2 低能电子衍射 (Low Energy Electron Diffraction, LEED).....	37
2.2.3 红外光谱 (Infrared Spectroscopy, IR).....	40
2.2.4 气相色谱 (GC) .....	42
2.2.5 透射电子显微镜 (TEM).....	43
2.2.6 程序升温反应 (TPR).....	44
2.2.7 程序升温脱附 (CO-TPD).....	44
2.3 实验方法 .....	44
2.3.1.模型催化剂的制备及表征.....	44
2.3.1.1 清洁单晶及多晶金属样品.....	44
2.3.1.2 表面氧化物以及超薄金属氧化物膜的制备和表征.....	45
2.3.2 负载型 Pd/SiO <sub>2</sub> 催化剂的制备及表征 .....	46
2.3.3 浸渍法制备的负载型 Pd/SiO <sub>2</sub> 催化剂 .....	47
参考文献 .....	48

<b>第三章 Pd 和 Pt 模型催化剂上 CH<sub>4</sub> 氧化反应机理的研究 .....</b>	<b>51</b>
3.1 引言 .....	51
3.2 实验部分 .....	52
3.3 结果与讨论 .....	53
3.3.1 多晶 Pt 金属表面 CH <sub>4</sub> 氧化机理的研究 .....	53
3.3.2 多晶 Pd 金属表面 CH <sub>4</sub> 氧化机理的研究 .....	58
3.3.3 多晶 Pd 和 Pt 金属表面 CH <sub>4</sub> 氧化反应动力学研究 .....	62
3.4 本章小结 .....	66
参考文献 .....	66
<b>第四章 Pd 模型催化剂上 CO 氧化活性相的研究 .....</b>	<b>71</b>
4.1 引言 .....	71
4.2 实验方法 .....	72
4.3 结果与讨论 .....	73
4.3.1 负载型 Pd/SiO <sub>2</sub> 催化剂上 CO 氧化的原位红外光谱研究 .....	73
4.3.1.1 新制备方法的优点及可行性 .....	73
4.3.1.2 还原态 Pd/SiO <sub>2</sub> 催化剂与氧化态 PdO/SiO <sub>2</sub> 催化剂 .....	76
4.3.1.3 预氧化的 PdO/SiO <sub>2</sub> 催化剂上 CO 吸附的原位红外光谱实验 .....	78
4.3.1.4 预氧化的 PdO/SiO <sub>2</sub> 催化剂上 CO 氧化的原位红外光谱实验 .....	79
4.3.1.5 预还原的 Pd/SiO <sub>2</sub> 催化剂上 CO 氧化的原位红外光谱实验 .....	83
4.3.2 Pd(100) 模型催化剂上 CO 氧化的原位红外光谱研究 .....	88
4.4 本章小结 .....	93
参考文献 .....	94
<b>第五章 TiO<sub>x</sub>/Pt(111) 模型催化剂上 CO 氧化反应的研究 .....</b>	<b>98</b>
5.1 引言 .....	98
5.2 实验部分 .....	99
5.3 结果与讨论 .....	101
5.3.1 TiO <sub>x</sub> /Pt(111) 模型表面的制备与表征 .....	101
5.3.2 TiO <sub>x</sub> /Pt(111) 模型表面 CO 催化氧化活性的表征 .....	103

5.3.3 SiO <sub>2</sub> /Pt(111) 模型表面的制备与 CO 氧化催化活性的表征 .....	107
5.4 本章小结 .....	113
参考文献 .....	113
<b>第六章 FeO/Pt(111) 模型催化剂上 CO 氧化反应的研究 .....</b>	<b>119</b>
6.1 引言 .....	119
6.2 实验部分 .....	121
6.3 结果与讨论 .....	121
6.4 本章小结 .....	129
参考文献 .....	129
<b>第七章 结论 .....</b>	<b>132</b>
 作者简介 .....	 133
发表论文目录 .....	133
致 谢 .....	135

厦门大学博硕士论文摘要库



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.